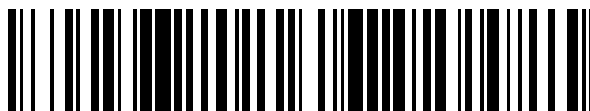


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 745**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/10** (2006.01)

**B29C 44/34** (2006.01)

**B29K 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11729378 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2593501**

54 Título: **Proceso para la producción de materiales plásticos expandidos**

30 Prioridad:

**13.07.2010 IT MI20101279**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**31.03.2015**

73 Titular/es:

**DIAB INTERNATIONAL AB (100.0%)  
Repslagaregatan, Sofiero Ind. OMR  
312 22 Laholm, SE**

72 Inventor/es:

**LAURI, LEONE;  
PETERSSON, EVA-LOTTA MAGDALENA;  
BRESSAN, RAFFAELA y  
HAMED, SAMIA MARIAM**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 532 745 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para la producción de materiales plásticos expandidos

La presente invención se refiere a un proceso perfeccionado para la producción de materiales plásticos expandidos, en particular espumas poliméricas basadas en PVC. La invención también se amplía a la formulación de una mezcla polimérica apropiada para llevar a cabo este proceso.

El campo de aplicación de la presente invención es el de los procesos usados para preparar materiales plásticos expandidos, tales como por ejemplo espumas basadas en PVC que comprenden la introducción, en el interior del molde caliente, de la mezcla polimérica, agente de expansión, tensioactivo, isocianatos, catalizadores y otros productos. Posteriormente, se cierra este molde con su borde en una prensa, sometiendo la mezcla a calentamiento en este entorno cerrado.

Tradicionalmente, el calentamiento necesario para la formación de gel de PVC, la descomposición de los agentes de expansión y la reacción de reticulación se proporcionan exclusivamente desde el exterior de la mezcla, a través de las paredes del molde que la contiene.

La solución de calentamiento tradicional descrita, no obstante, tiene la desventaja de tiempos de transferencia de calor prolongados, por un lado a través de las paredes del molde, en la dirección de la matriz polimérica, y por otro, a través de la masa de esta última, de naturaleza termoaislante.

Otro inconveniente de la técnica conocida descrita en la presente memoria viene representado por la distribución no homogénea de calor en el interior de la masa polimérica objeto de calentamiento, con una temperatura más elevada en correspondencia con las paredes calientes del molde, y una temperatura más baja que se mueve fuera de esta posición. Además, debido a esta diferente distribución de calor, los tiempos de mantenimiento de la mezcla polimérica a la temperatura de reacción también son diferentes, dependiendo de la distancia de los puntos de esta mezcla desde las paredes de calentamiento del molde.

Con frecuencia, esto conduce a un producto de reacción, es decir, un polímero expandido que, debido a las diferencias térmicas registradas, tiene características físico-químicas igualmente diferentes en el interior de la propia masa polimérica que abandona el tratamiento de moldeo, diversidades que son las más relevantes entre la superficie y las posiciones más internas de la masa polimérica moldeada.

Además de las desventajas descritas anteriormente, existen las ligadas al requisito térmico más elevado, como consecuencia de la transferencia de calor tradicional dentro de la masa polimérica, que pasa a través de las paredes del molde. El documento US 3 836 110 se refiere a un molde para la fabricación de componentes de material plástico sintético, en el que se usa el calor latente del cambio de estado desde el estado sólido hasta el estado líquido para la reacción térmica.

El documento US 2009/145627 A1 divulga un proceso para la fabricación de un cable eléctrico por medio de extrusión sobre un conductor de una mezcla de poliolefina, agente de reticulación y agente de formación de espuma exotérmico.

El documento US 2007/128367 A1 divulga un proceso de formación de espuma que comprende aplicar a un sustrato una composición que comprende una poli(resina de uretano), un tensioactivo y un agente de soplado, que se expande por medio de calentamiento y enfriamiento.

El documento US 2010/068487 A1 divulga una mezcla apta para formación de espuma que comprende PVC, anhídrido, agentes de soplado químicos, isocianatos y catalizador.

El principal objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un nuevo proceso para la producción de materiales plásticos expandidos que, con respecto a los métodos conocidos en el campo, sea capaz de reducir de forma significativa el tiempo necesario para el calentamiento de la mezcla polimérica en el interior del molde.

Otro objetivo de la invención es calentar la mezcla polimérica en el interior del molde de manera más homogénea con respecto a la técnica conocida, con tiempos reducidos y a temperaturas uniformes en el interior de la masa polimérica global.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso del tipo especificado anteriormente y una mezcla polimérica, apropiado para producir un material plástico expandido que tiene propiedades físico-químicas homogéneas y mejoradas con respecto a los obtenidos con los métodos tradicionales.

Estos y otros objetivos se logran con el proceso de la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas de la invención vienen indicadas en el resto de las reivindicaciones.

Con respecto a la técnica conocida en el campo, el proceso y la formulación de la invención permiten un calentamiento mejorado de la masa polimérica en el molde, reducción del tiempo necesario para llevarlo a cabo en aproximadamente 30 %, y homogeneización de los valores térmicos del interior de esta masa. En particular, esta

reducción es igual a 50-60 segundos del tiempo de calentamiento para cada milímetro de profundidad del molde de la técnica conocida y 35-40 segundos del tiempo de calentamiento para cada milímetro de profundidad del molde de acuerdo con la invención.

5 Otra ventaja de la invención viene representada por las propiedades termo-mecánicas mejoradas y más homogéneas del polímero expandido obtenido, con respecto a la técnica anterior en el campo.

Estos y otros objetivos, ventajas y características resultan evidentes a partir de la siguiente descripción de una realización preferida del proceso de la invención mostrado, con fines ilustrativos y no limitantes, en las figuras de los dibujos adjuntos.

En estas:

- 10 - la figura 1 ilustra una vista esquemática de un ejemplo de un molde para llevar a cabo el proceso de la invención;
- la figura 2 ilustra las curvas comparativas de los perfiles de temperatura, sobre las paredes del molde de la figura 1 y el núcleo de la mezcla polimérica tratada, respectivamente, para un proceso conocido y para el proceso de acuerdo con la invención;
- 15 - la figura 3 ilustra un ejemplo comparativo, del mismo tipo que la figura 2, que se refiere a la tendencia de salto térmico entre la pared del molde y el núcleo de la mezcla durante el calentamiento;
- la figura 4 ilustra el resultado de un análisis DSC llevado a cabo sobre la mezcla polimérica inicial de acuerdo con la técnica conocida y de acuerdo con la invención.
- 20 - las figuras 5 a 7 ilustran los resultados comparativos de análisis DMA llevados a cabo sobre polímeros expandidos obtenidos de acuerdo con la invención y de acuerdo con la técnica conocida.

El molde que se ilustra en la figura 1, indicado globalmente con el número de referencia 1, comprende dos placas 2 provistas de un tubo interno 3 para el calentamiento y enfriamiento de la mezcla polimérica. El punto 5 es para detectar la temperatura externa, el punto 6, por otra parte, revela la temperatura del núcleo de la mezcla 4.

25 Las direcciones térmicas del proceso llevado a cabo con el uso del molde 1 vienen indicadas en la figura 2, de acuerdo con la técnica conocida y de acuerdo con la invención, respectivamente. En particular, tras los primeros 10 minutos aproximadamente de un proceso de calentamiento tradicional de la masa polimérica de partida, en los que se calientan las partes más externas de esta última hasta la temperatura deseada de aproximadamente 175 °C, se requieren otros 18 minutos aproximadamente para llevar el núcleo más interno de dicha masa polimérica hasta la misma temperatura. Partiendo de este punto (aproximadamente 28 minutos) se inicia el enfriamiento que, sobre las partes más externas del polímero, conduce a una disminución de temperatura inmediata mientras, en las partes más internas, existe un retardo de aproximadamente 7 minutos.

30 La invención propone reducir el intervalo de temperatura necesario para transferir, en el interior del núcleo de la masa polimérica 4, la temperatura de calentamiento necesaria para las reacciones de formación de gel de PVC y la formación e incorporación de la fase gas generada por la descomposición de los agentes de expansión presentes en la masa de partida.

La invención también pretende reducir la temperatura inicial para desencadenar las reacciones, adaptándola a la que es estrictamente necesaria para su comienzo, sin tener en cuenta las dificultades relativas a la transferencia de calor hacia el interior de la masa polimérica.

40 La invención consiste en usar el calor externo, suministrado por las placas de calentamiento 2 del molde 1, solo para desencadenar una reacción exotérmica que tiene lugar en el interior de la masa polimérica, haciendo que la propia masa sea una fuente térmica en lugar de un material aislante, favoreciendo de este modo la transferencia de calor hacia el interior de dicha masa. La reacción exotérmica debe tener lugar dentro del intervalo de temperatura deseado, que depende del punto de fusión de los polímeros introducidos en la mezcla de partida. En este caso específico, la reacción exotérmica produce el calor/energía a una temperatura de 155-160 °C necesaria para la formación de gel de PVC, permitiendo una reducción en la demanda de energía interna, disminuyendo el gradiente térmico y mejorando la uniformidad de la composición y la estructura microcelular, con la consiguiente mejora de las propiedades termo-mecánicas del producto final obtenido.

45 Como se puede ver a partir de las curvas que se refieren al proceso de la invención, de hecho, como viene indicado en la figura 2, se lleva la temperatura del proceso hasta el valor necesario de 155-167 °C (y no más de 170-175 °C) en tiempos cortos (menos de 10 minutos aproximadamente) fuera de la masa polimérica del molde (curva de línea continua).

50 Gracias a la invención, y como se puede observar en el gráfico de la figura 3, el salto térmico entre las partes más externas del polímero del molde y las partes más próximas al núcleo de la masa polimérica ha disminuido en el proceso de acuerdo con la invención, con ventajas evidentes con respecto a la calidad del producto final y el ahorro

de energía.

Los resultados experimentales, como viene indicado en el gráfico de la figura 3 mencionado anteriormente, se refieren en particular a una mezcla polimérica que consiste en:

PVC 35-50 %

5 Anhídrido 1-20 %

Isocianato 20-50 %

Agentes de expansión 0,5-7 %

Tensioactivo 0,08-0,8 %

10 de acuerdo con la técnica conocida y con la adición de catalizador 0,1-0,2 % en peso en el caso específico de la invención, respectivamente.

Se resumen los mismos resultados en la siguiente tabla, en la que  $\Delta T$  indica la diferencia de temperatura entre la temperatura externa  $T_5$  y la temperatura interna  $T_6$  de la masa polimérica en el molde 1.

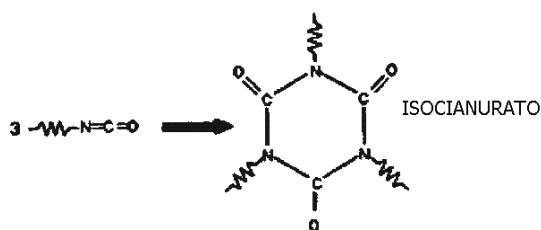
Tiempo minutos	Técnica conocida $\Delta T$ (°C)	Invención $\Delta T$ (°C)
1	17	17
2	23	23
3	68	68
4	115	98
5	120	100
8	130	90
18	80	20

El ensayo de Calorimetría de Barrido Dinámico (DSC) de la figura 4 muestra:

- 15
- con la curva con asteriscos, la exotermia a 120 °C referida a la reacción de formación de gas;
  - con la curva continua, la presencia de una reacción exotérmica adicional entre 145 °C y 170 °C aproximadamente, que es la que proporciona el calor necesario para las reacciones de proceso de la invención.

20 Debería apreciarse, por tanto, que las reacciones que tienen lugar en el interior de la mezcla polimérica 4 en el molde 1 son formación de gel o fusión de la matriz polimérica y generación de la fase gas, con una incorporación de esta fase dentro de la estructura microcristalina, dando lugar de este modo a la formación de un embrión expansible, consistiendo la divulgación ofrecida por la invención en crear una reacción exotérmica en el interior de dicha mezcla polimérica que se ubica en el molde 1, que sea suficiente para llevar esta misma mezcla hasta el punto de fusión del polímero o polímeros que la forman. En el caso de PVC, esta temperatura es de aproximadamente 170 °C y, de acuerdo con la invención, esta se alcanza a través de la activación apropiada de la siguiente reacción de trimerización de isocianato hasta isocianurato:

25



Esta reacción es, de hecho, fuertemente exotérmica, en particular cuando se activa, de acuerdo con la invención, en el interior de la masa polimérica dentro del intervalo de temperaturas que corresponde a la formación de gel de PVC. Además, en los campos específicos a los cuales se refiere la presente invención, la reacción de trimerización de

isocianato debe llevarse a cabo en presencia de un catalizador basado en carboxilato de amonio cuaternario, preferentemente  $((\text{CH}_3)_3\text{N} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_3) \text{CH}(\text{OH}))^+ (\text{HCOO})^-$ , añadido en cantidad de 0,1-0,2 % en peso en el interior de la mezcla polimérica de partida.

- 5 En particular, gracias al uso de estas sustancias que activan la reacción de trimerización, la temperatura de transición vítrea de los productos expandidos de la invención es más elevada que la obtenida de acuerdo con la técnica anterior.

Usando, por ejemplo, una mezcla polimérica de partida formada por (en % en peso):

- PVC 35-60 %
- Anhídrido 1-20 %
- 10 Isocianato 20-50 %
- Agentes de expansión 0,5-7 %
- Tensioactivo 0,8-0,8 %

- 15 esta se comparó, en la siguiente tabla, con una formulación análoga, a la cual se había añadido 0,1-0,2 % de carboxilato de amonio cuaternario como catalizador de trimerización de isocianato. La tabla refiere esta comparación a los valores de Módulo de Almacenamiento Tg (véase el gráfico de la figura 5), Módulo de Pérdida (gráfico de la figura 6) y TanDelta (gráfico de la figura 7), medidos por medio de ensayo de Análisis Mecánico Dinámico (DMA):

TABLA 1

Propiedades termo-mecánicas DMA del polímero expandido

	TÉCNICA ANTERIOR	INVENCION
Módulo de Almacenamiento Tg	101 °C	116 °C
Módulo de Pérdida Tg	107 °C	122 °C
Tan-Delta Tg	125 °C	142 °C

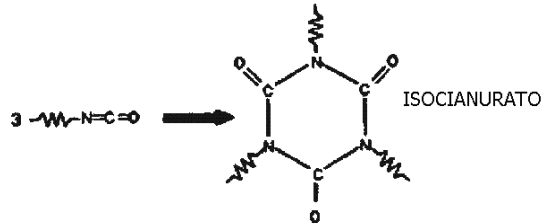
- 20 A partir de la tabla anterior, se pueden observar las propiedades termo-mecánicas mejoradas del polímero expandido de la invención, en la forma de espuma polimérica, con respecto a la de la técnica anterior.

Con el proceso de la invención, es posible producir un material polimérico expandido que consiste en una espuma polimérica de IPN (Red de Inter Penetración) basada en amida-poliimida-poli(cloruro de vinilo)-poliisocianurato-poliurea.

- 25 Otros polímeros expandidos a los cuales se puede aplicar la invención son poliamida, poliestireno y otros polímeros termoplásticos, en presencia de reacciones exotérmicas apropiadas para proporcionar los puntos de fusión necesarios de los mismos polímeros.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un proceso para la producción de materiales plásticos expandidos, que comprende una fase de moldeo en caliente de una mezcla polimérica de partida que comprende una matriz polimérica, isocianato, anhídrido y catalizador en el interior de un molde, caracterizado por que el calentamiento de dicha mezcla se lleva a cabo haciendo de la misma una fuente térmica, desencadenando en su interior una reacción exotérmica representada por la siguiente reacción de trimerización desde isocianato hasta isocianurato:



desencadenándose dicha reacción por medio del suministro de calor procedente del exterior de dicho molde.

- 2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicha reacción exotérmica se lleva a cabo en presencia de un catalizador basado en carboxilato de amonio cuaternario.
- 3.- El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que la mencionada mezcla se lleva hasta el punto de fusión del polímero o polímeros que la forman por medio de dicha reacción exotérmica.

Fig. 1

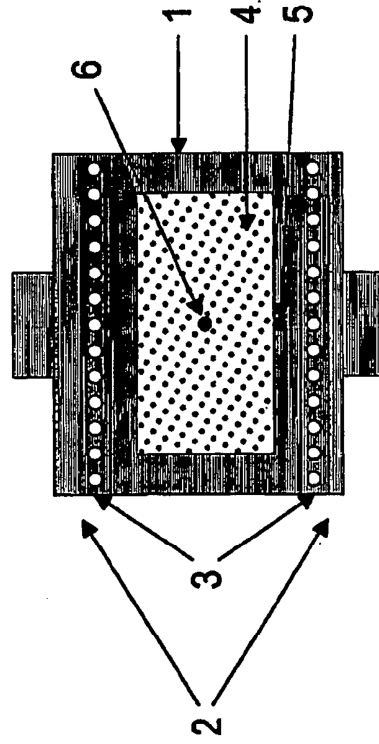


Fig. 2

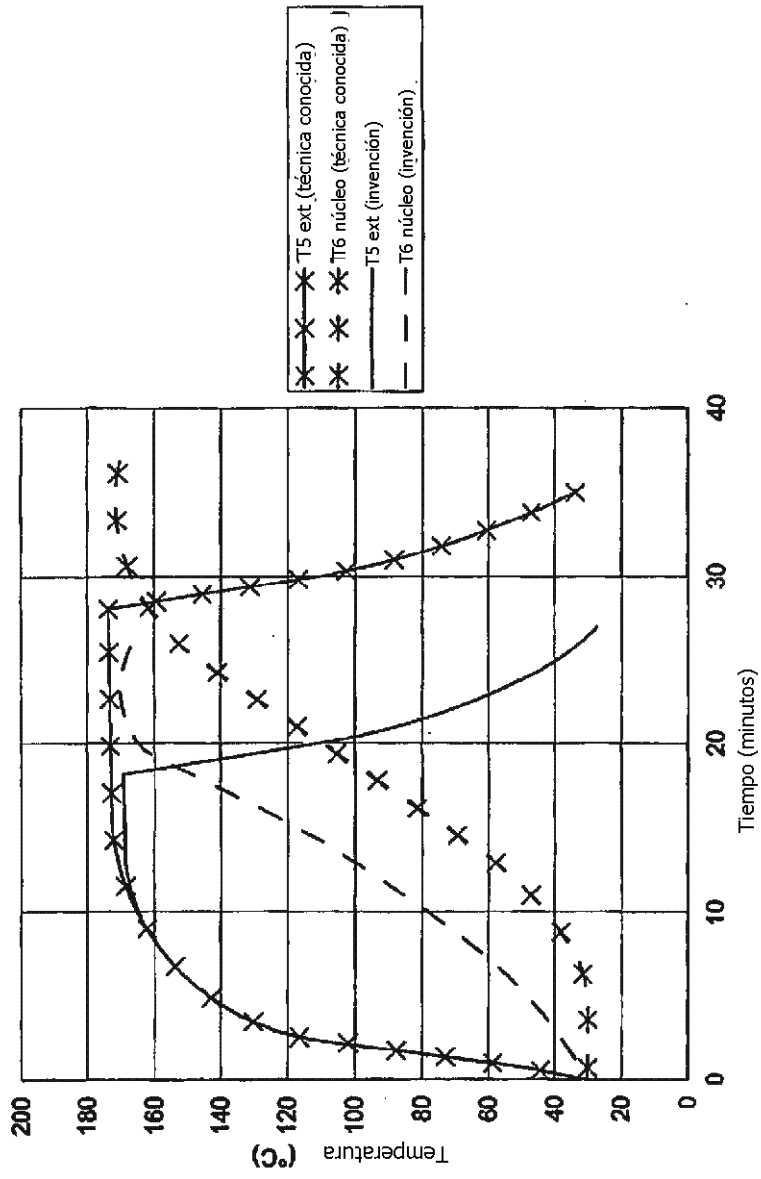
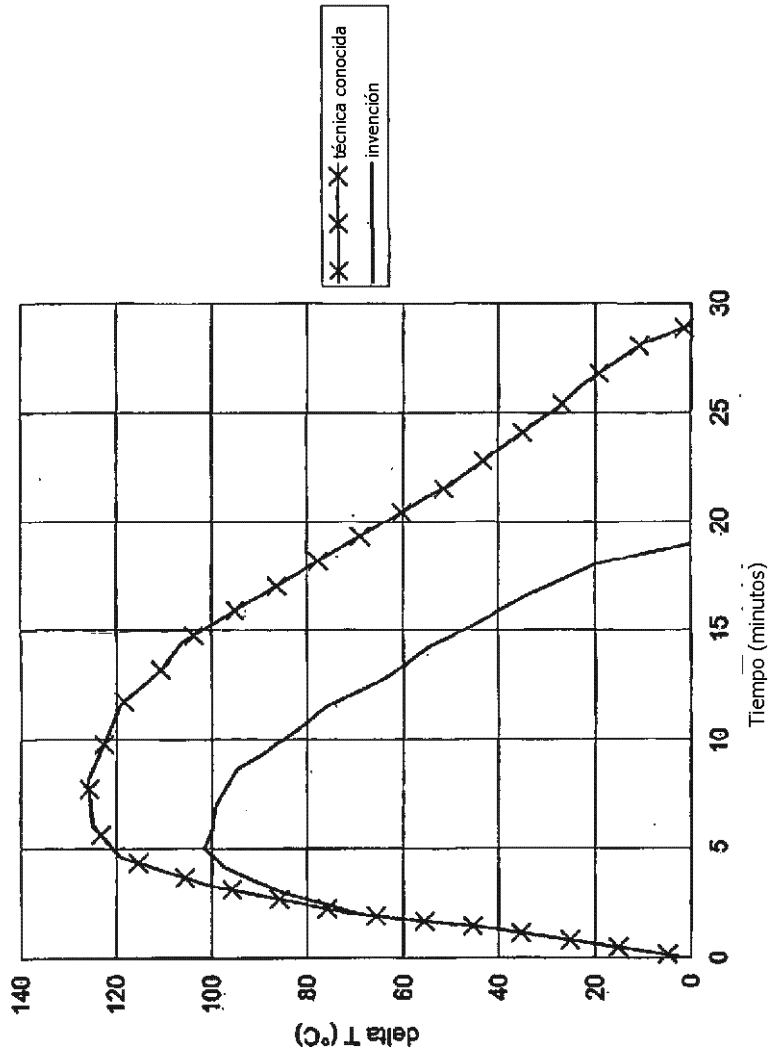
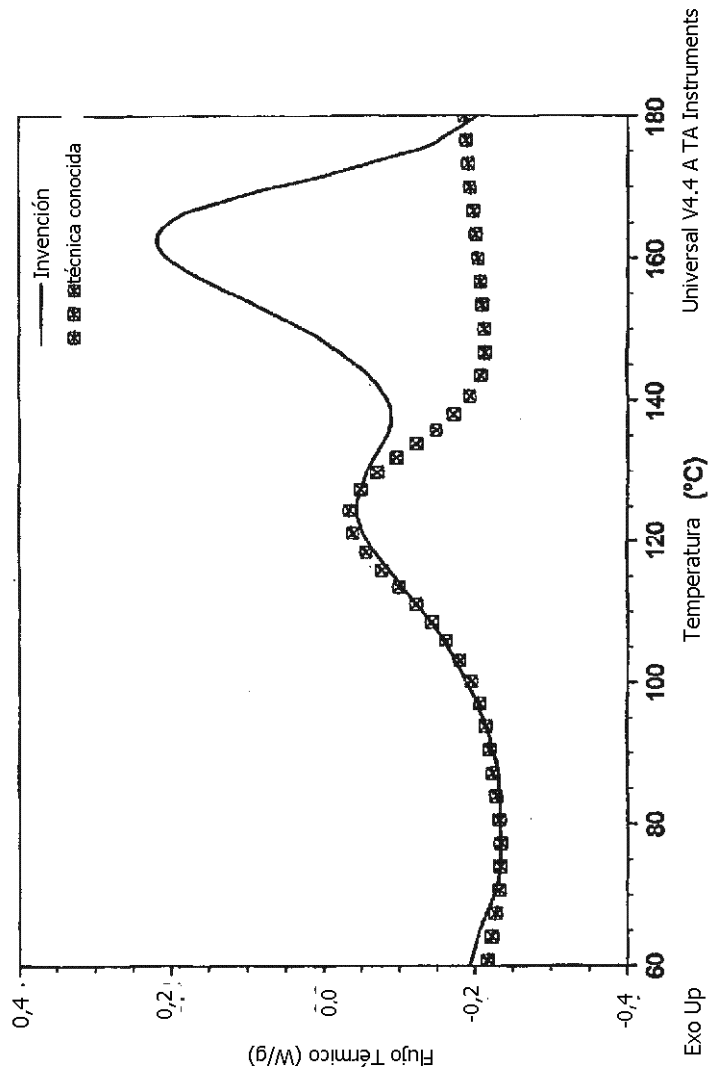




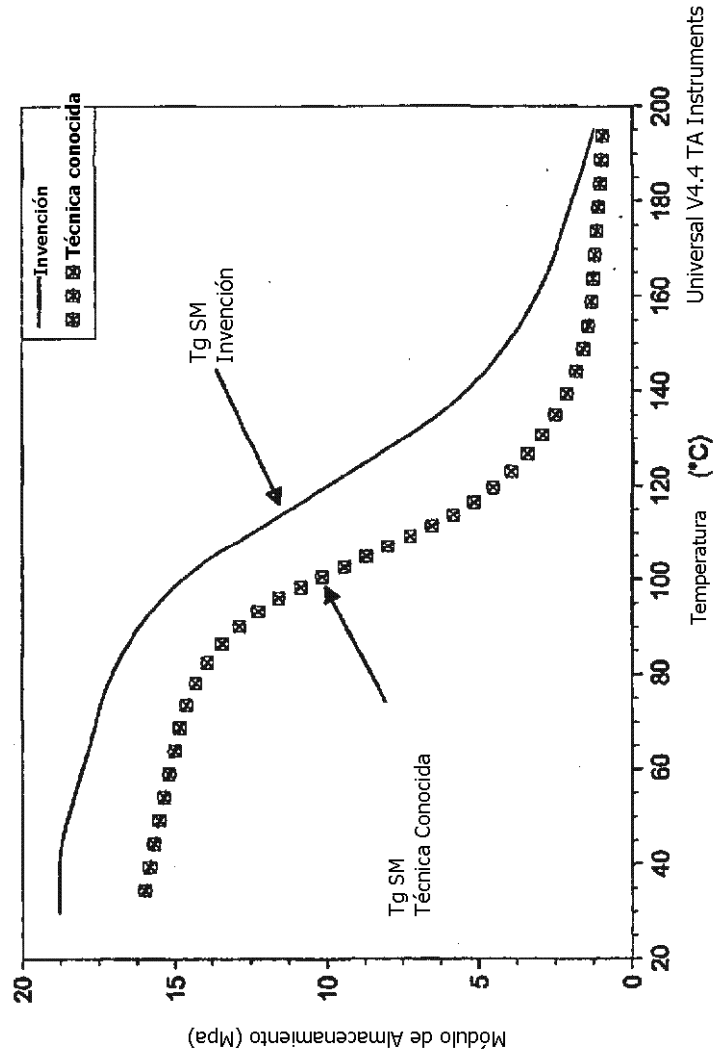
Fig. 3



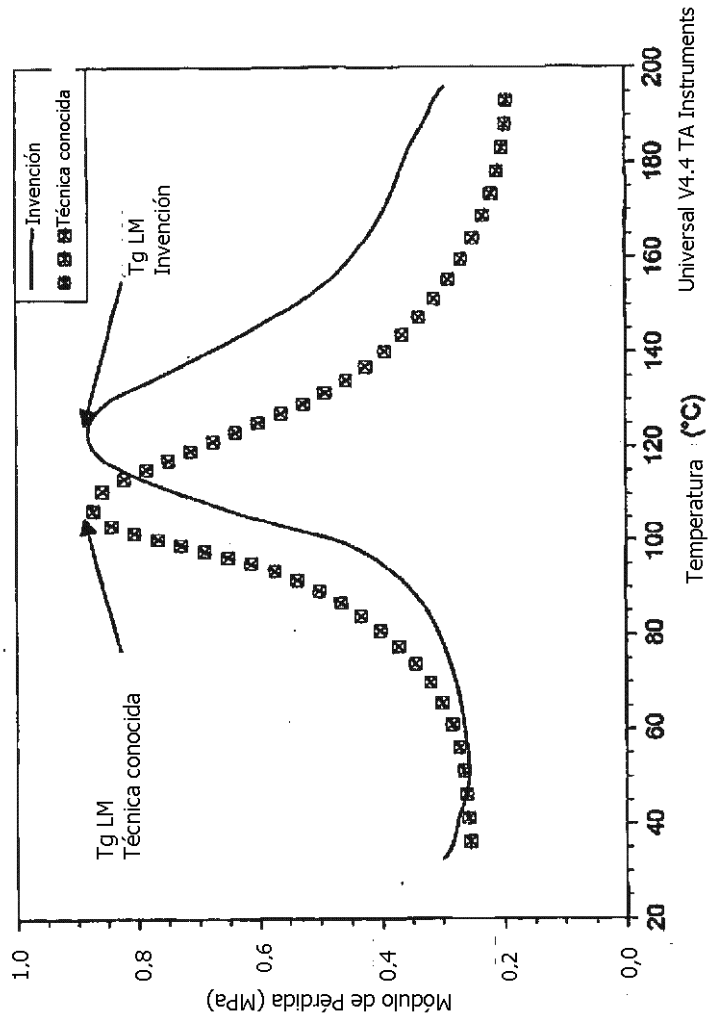
**Fig. 4**



**Fig. 5**



**Fig. 6**



**Fig.7**

